




PRODUCTION OF BRANCHED ALPHA-OLEFIN POLYMER

Patent number: JP59232103
Publication date: 1984-12-26
Inventor: SHIGA AKINOBU; SASAKI TOSHIO; KOJIMA JIYUNPEI
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- international: C08F10/14
- european:
Application number: JP19830107338 19830614
Priority number(s): JP19830107338 19830614

Also published as:

 EP0128587 (A2)
 EP0128587 (A3)
 EP0128587 (B1)

Abstract of **JP59232103**

PURPOSE:To obtain a branched alpha-olefin polymer in good efficiency, by (co)polymerizing an alpha-olefin having a branch on the 3-carbon in the presence of a catalyst system obtained by combining a specified solid catalyst component with an organoaluminum compound. **CONSTITUTION:**A solid catalyst component having an X-ray diffraction spectrum having diffraction lines corresponding to at least those of [113] and [300] planes of laminar titanium trichloride and having a hydrocarbyloxy group content of 0.01-0.3mol per mol of Ti is prepared by reducing a titanium compound of the formula (wherein R<1> is a 1-20C hydrocarbon and n is 1-4) with an organoaluminum compound such as ethylaluminum dichloride and treating the solid product in the presence of an ether compound and titanium tetrachloride. An olefin having a branch on the 3-carbon (e.g., vinylcyclohexane) is polymerized in the presence of a catalyst system obtained by combining the catalyst component with an organoaluminum compound.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—232103

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 10/14
4/64

識別記号

庁内整理番号
7823—4 J
6911—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 分岐 α -オレフィン重合体の製造法

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

⑯ 特 願 昭58—107338

⑰ 発 明 者 児嶋順平

⑱ 出 願 昭58(1983)6月14日

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

⑲ 発 明 者 志賀昭信

学工業株式会社内

新居浜市惣開町5番1号住友化学工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 発 明 者 佐々木俊夫

㉒ 代 理 人 弁理士 諸石光熙 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

分岐 α -オレフィン重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

チタン、塩素およびハイドロカルビルオキシ基を含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物を組合わせて成る触媒系を用いて、第三位の炭素原子に分岐を有する α -オレフィンを単独重合または他のオレフィンと共重合する方法において、該固体触媒成分のX線回折スペクトルが層状構造の三塩化チタンの〔008〕、〔118〕および〔800〕面の各回折線に対応する回折線を有し、且つハイドロカルビルオキシ基の含有量がチタン1モル当たり0.01～0.8モルである固体触媒成分を用いることを特徴とする分岐 α -オレフィン重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、分岐 α -オレフィン重合体の製造法に関する。一般に、分岐 α -オレフィン

類のアイソタクチックポリマーの融点は、分岐度が高くなると、あるいは分岐の位置が炭素、炭素二重結合に近い位置にある程高い傾向にあることが知られている。従って、分岐 α -オレフィン、特に第三位の炭素原子に枝分れを持つ分岐 α -オレフィンのアイソタクチックポリマーは耐熱性に優れた材料として工業的に有用である。

分岐 α -オレフィンは通常の α -オレフィンの重合と同様に、チーグラ触媒によって重合することができる。しかしながら、 α -オレフィンの重合と異なり、分岐 α -オレフィンの重合においては、重合活性が極度に低下するという問題がある。この傾向は特に、分岐が第三位の炭素原子にある場合に顕著である。

分岐 α -オレフィンの重合に関しては、例えば特開昭51—59989号、特開昭57—195704号、特開昭57—182805号、特開昭58—8708号等が提案されている

が、これらの方法で重合を行なった場合、重合活性はいまだ十分に高くない。

本発明者らは、分岐 α -オレフィンの重合活性の高い触媒系について鋭意検討した結果、チタン、塩素およびハイドロカルビルオキシ基を含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物を組合わせてなる触媒系が、上記公知の方法と比較して、数倍の重合活性を示すことを見出し、本発明を達成するに至った。

すなわち、本発明はチタン、塩素、およびハイドロカルビルオキシ基を含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物を組合わせて成る触媒系を用いて、第三位の炭素原子に分岐を有する α -オレフィンを単独重合または他のオレフィンと共重合する方法において、該固体触媒成分のX線回折スペクトルが層状構造の三塩化チタンの〔008〕、〔118〕および〔800〕面の各回折線に対応する回折線を有し、且つハイドロカルビルオキシ基の含有量がチタン1モル当り0.01～0.8モルで

(8)

ル、iso-アミル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル等のアルキル基、フェニル、クレジル、キシリル、ナフチル等のアリール基、シクロヘキシル、シクロペンチル等のシクロアルキル基、プロピニル等のアリル基、ベンジル等のアラルキル基等が例示される。炭素数2～18の直鎖状アルキル基および炭素数6～18のアリール基が特に好ましい。2種以上の異なるハイドロカルビルオキシ基を含有してもよい。また、固体触媒成分中のハイドロカルビルオキシ基の含有量は、チタン1モル当り0.01～0.8モル、好ましくは0.02～0.25モルである。

さらに、該固体触媒成分のX線回折スペクトルは少なくとも、層状構造の三塩化チタンの〔008〕、〔118〕および〔800〕面の各回折線に対応する回折線を有するものである。ここで層状構造の三塩化チタンとは、G. Natta et.al: J. polymer Sci., 51, 899 (1961)

(5)

ある固体触媒成分を用いることを特徴とする分岐 α -オレフィン重合体の製造法に関するものである。

本発明の触媒系を用いて第三位の炭素原子に分岐を有する α -オレフィンを重合させた場合、公知の方法と比較して数倍の重合活性が得られるという特徴を有する。

本発明で、チタン、塩素およびハイドロカルビルオキシ基を含有する固体触媒成分は、該固体触媒成分のX線回折スペクトルが層状構造の三塩化チタンの〔008〕、〔118〕および〔800〕面の各回折線に対応する回折線を有し、且つハイドロカルビルオキシ基の含有量がチタン1モル当り0.01～0.8モルである。

ハイドロカルビルオキシ基は、一般式 OR^1 (R^1 は炭素数が1～20の炭化水素基を表わす。) で表わされる。 R^1 の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、n-アミ

(4)

に記載されているものをいい、例えば α 、 γ および δ 型の三塩化チタンが挙げられる。本発明の固体触媒成分のX線回折スペクトルは、少なくとも格子間距離 $d = 5.9 \sim 5.88^\circ A$ 、 $2.72 \sim 2.52^\circ A$ および $1.78 \sim 1.76^\circ A$ に回折線を有する。本発明の固体触媒成分は、そのX線回折スペクトルが δ 型三塩化チタンの〔008〕、〔118〕および〔800〕面の各回折線に対応する回折線 ($d = 5.85^\circ A$ 、 $2.71^\circ A$ および $1.77^\circ A$) を有するものが好ましい。

かかる固体触媒成分の合成方法については以下のような合成法を例示することができる。

合成法(I)

一般式 $Ti(OR^1)_n Cl_{4-n}$ (R^1 は炭素数1～20の炭化水素基、 n は $0 < n \leq 4$ の数字を表わす。) で表わされるチタン化合物を、一般式 $AlR_m^2 X_{3-m}$ (R^2 は炭素数1～20の炭化水素基、 X はハロゲン原子、 m は $1 < m \leq 3$ の数字を表わす。) で表わされる有機アルミ

(6)

ニウム化合物で還元して得られる炭化水素溶媒に不溶のハイドロカルビルオキシ基を含有する固体生成物をエーテル化合物および四塩化チタンの存在下に80℃～120℃の温度でスラリー状態で処理する方法を挙げることができる。

かかる合成法において、一般式 $Ti(OR^1)_nCl_{4-n}$ で表わされるチタン化合物について、 R^1 は炭素数1～20の炭化水素基で特に炭素数2～18の直鎖状アルキル基および炭素数6～18のアリール基が好ましい。

また、 n の値は $0 < n \leq 4$ で、特に $1 \leq n \leq 4$ が好ましい結果を与える。

還元反応に用いる一般式 $AlR^2_mX_{3-m}$ (R^2 は炭素数1～20の炭化水素基、 X はハロゲン原子、 m は $1 < m \leq 3$ の数子を表わす。) で表わされる有機アルミニウム化合物の具体例としてはメチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、 n -プロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウム

(7)

は0～70℃である。還元反応時間は特に制限は無いが、通常1時間から6時間が好適である。

チタン化合物と有機アルミニウム化合物のモル比は目的に応じて自由に変えることができる。好ましい結果が得られるのはチタン化合物1モル当りジエチルアルミニウムクロリドの場合0.5～1.5モル、エチルアルミニウムセスキクロリドの場合で1.5～2.5モルである。還元反応終了後、さらに80～100℃の温度で後反応を行なってもよい。

還元反応で得られる炭化水素溶媒に不溶のハイドロカルビルオキシ基を含有する固体生成物は固液分離し、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、デカリン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄を行なった後エーテル化合物および四塩化チタンと反応させる。エーテル化合物としては、ジエチルエーテル、 n -プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、 n -ブチルエーテル、 n -ペンチルエーテル、ジネオペンチルエーテル、 n -ヘキシルエーテル、 n -オクチルエーテル、メチル- n -ブチルエーテル、メチル- n -ペンチルエーテル、エチル- n -ブチルエーテルなどのジアルキルエーテルが好ましい。ジ- n -ブチルエーテルとジイソアミルエーテルが特に好ましい。エーテル化合物の使用量は、ハイドロカルビルオキシ基を含有する固体生成物中に含有されるチタン原子1モルに対し0.1～5モル、特に好ましくは0.3～8モルである。四塩化チタンの添加量は、固体生成物中に含有されるチタン原子1モルに対し、0.1～10モル、特に好ましくは0.5～5モルである。また、エーテル化合物1モルに対する四塩化チタンの使用量は、0.5～10モル、特に好ましくは、1.5～5モルである。

ムセスキクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、 n -プロピルアルミニウムクロリド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、 n -ブチルアルミニウム、エチルジシクロヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイドなどをあげることができる。

このうちジエチルアルミニウムクロリド及びエチルアルミニウムセスキクロリドはこの中でも特に好ましい結果を与える。

還元反応は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、デカリンの如き不活性炭化水素溶媒でチタン化合物及び有機アルミニウム化合物を10～70重量%の濃度に希釈して行なうのが望ましい。

還元反応温度は-10～80℃、好ましくは

(8)

n -ブチルエーテル、 n -ペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジネオペンチルエーテル、 n -ヘキシルエーテル、 n -オクチルエーテル、メチル- n -ブチルエーテル、メチル- n -ペンチルエーテル、エチル- n -ブチルエーテルなどのジアルキルエーテルが好ましい。ジ- n -ブチルエーテルとジイソアミルエーテルが特に好ましい。エーテル化合物の使用量は、ハイドロカルビルオキシ基を含有する固体生成物中に含有されるチタン原子1モルに対し0.1～5モル、特に好ましくは0.3～8モルである。四塩化チタンの添加量は、固体生成物中に含有されるチタン原子1モルに対し、0.1～10モル、特に好ましくは0.5～5モルである。また、エーテル化合物1モルに対する四塩化チタンの使用量は、0.5～10モル、特に好ましくは、1.5～5モルである。

炭化水素溶媒に不溶のハイドロカルビルオキシ基を含有する固体生成物とエーテル化合

物および四塩化チタンとの反応はスラリー状態で行なう。ハイドロカルビルオキシ基を含有する固体生成物をスラリー化するのに用いる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、デカリン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素が挙げられる。スラリー濃度は0.05～0.5g固体/CC溶媒、特に0.1～0.3g固体/CC溶媒が好ましい。反応温度は80～120℃、特に45～100℃が好ましい。反応時間は特に制限は無いが、通常30分から6時間が好適である。

固体生成物、エーテル化合物および四塩化チタンを添加する方法としては、固体生成物にエーテル化合物および四塩化チタンを加える方法、逆にエーテル化合物および四塩化チタンの溶液中に固体生成物を加える方法いずれの方法でもよい。固体生成物にエーテル化合物および四塩化チタンを加える方法におい

(11)

ルミニウム化合物としては、合成法(I)で使用するものと同じものである。特に、エチルアルミニウムセキスクロリド及びジエチルアルミニウムクロリドが好ましい結果を与える。

還元反応は、不活性炭化水素溶媒、特にヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素溶媒中で、-50～50℃、特に-30～30℃の間で行なうことが好ましい。具体的には四塩化チタンの不活性炭化水素溶液に、有機アルミニウム化合物の不活性炭化水素溶液を、系の温度を所定温度に保つように除々に加えることが好ましい。四塩化チタンおよび有機アルミニウム化合物の不活性炭化水素溶液中の濃度は、いずれも20～80重量%、特に80～60重量%の間であることが好ましい。四塩化チタンと一般式 $AlR^2_mX_{3-m}$ で表わされる有機アルミニウム化合物との反応割合は、四塩化チタン1モルに対して有機アルミニウム化合物 $n^{-1} \sim 2 \times (n-1)^{-1}$ モル、特に $1 \times (n-1)^{-1} \sim 1.5 \times (n-1)^{-1}$

(18)

ては、エーテル化合物を加えた後四塩化チタンを加える方法、あるいはエーテル化合物と四塩化チタンを同時に添加する方法、いずれの方法でもよい。

上記反応で得られた固体触媒成分は、固液分離したのち、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄したのち、重合に使用する。

合成法(III)

四塩化チタンを一般式 $AlR^2_mX_{3-m}$ で表わされる有機アルミニウム化合物で還元したのち、150℃以下の温度で、熱処理して得た熱処理固体を炭化水素溶媒中で一般式 X_2 (Xはハロゲン原子を表わす。)で表わされるハロゲン化合物とエーテル化合物とからなる混合物と反応させたのち、さらに一般式 $Ti(OR^1)_nCl_{4-n}$ で表わされるチタン化合物で処理する方法を挙げることができる。

かかる合成法において、還元反応に使用される一般式 $AlR^2_mX_{3-m}$ で表わされる有機ア

(12)

ルが好ましい。(ここで有機アルミニウム化合物のモル数は単量体として計算する。)還元反応は適度な攪拌下に行うことが好ましい。四塩化チタンと有機アルミニウム化合物の混合終了後、前記反応温度の範囲内の温度で15分～6時間、系を攪拌し還元反応を完結させるのが望ましい。かくして還元固体の懸濁液を得る。

熱処理は還元反応により生成した還元固体の懸濁液を固液分離し、不活性炭化水素溶媒で洗浄したのち行なうこともできるが、還元固体の該懸濁液をそのまま用いて行なう方が好ましい。熱処理は還元固体の懸濁液を150℃以下、好ましくは50～120℃の間の温度に加熱することによって行なうことができる。最適な熱処理温度は、還元反応に用いる有機アルミニウム化合物の種類によって異なる。例えばエチルアルミニウムセキスクロリドの場合には、最適な熱処理温度は50～100℃である。ジエチルアルミニウムクロ

(14)

リドの場合には、75～110℃である。熱処理時間は通常15分～6時間、好ましくは30分～4時間の間の時間で行なう。熱処理後、固液分離し、不活性炭化水素溶媒で洗浄して熱処理固体を得る。

ハロゲン化合物は一般式 X_2 で表わされるが、ここで X は Cl 、 Br または I を表わす。 X は好ましくは I である。使用すべきハロゲン化合物の量は熱処理固体1g当り $10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、特に $10^{-4} \sim 10^{-2}$ モルが好ましい。

ハロゲン化合物は炭化水素溶媒および／またはエーテル化合物に溶解させて使用することが好ましい。

エーテル化合物としては、合成法(I)で使用するものと同じものである。ジ-n-ブチルエーテルとジイソアミルエーテルが特に好ましい。使用するエーテル化合物の量は、熱処理固体1g当り $10^{-4} \sim 0.08$ モル、好ましくは $10^{-3} \sim 0.02$ モル、特に好ましくは0.002

(15)

物を添加し、更に処理してもよい。一般式 $Ti(OR^1)_n C\ell_{4-n}$ (R^1 は炭素数1～20の炭化水素基、 n は $0 < n \leq 4$ の数字を表わす。) で表わされるチタン化合物は、 R^1 は特に炭素数2～18の直鎖状アルキル基および炭素数6～18のアリル基が好ましい。また n の値は $0 < n \leq 4$ で、特に $0.2 \leq n \leq 2$ が好ましい。一般式 $Ti(OR^1)_n C\ell_{4-n}$ で表わされるチタン化合物による処理は、炭化水素溶媒中で行なわれる。 $Ti(OR^1)_n C\ell_{4-n}$ の濃度は5容量%以上、好ましくは15～60容量%である。処理温度は0～100℃、好ましくは40～80℃である。処理時間は5分～4時間、好ましくは15分～2時間である。上記反応で得られた固体触媒成分は、固液分離したのち、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄したのち重合に使用する。

次に本発明でオレフィンの重合に用いる有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハ

(17)

～0.01モルである。

熱処理固体とハロゲン化合物とエーテル化合物とからなる混合物との反応は、炭化水素溶媒中で行なわれる。炭化水素溶媒の具体例としてはヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素を例示することができる。炭化水素溶媒中の熱処理固体の濃度は50～500g/l、特に100～400g/lが好ましい。反応温度は、50～120℃、好ましくは70～100℃である。反応は熱処理固体の懸濁液を攪拌しながら行なうことが好ましい。反応時間は5分以上6時間以内、特に15分以上2時間以内が好ましい。

反応後、固液分離し、不活性炭化水素溶媒で洗浄したのち、一般式 $Ti(OR^1)_n C\ell_{4-n}$ で表わされるチタン化合物で処理してもよいし、反応後、固液分離せずそのまま一般式 $Ti(OR^1)_n C\ell_{4-n}$ で表わされるチタン化合

(16)

イドライド、ジアルキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジアルキルアルミニウムシロキシドおよびこれらの混合物が使用される。例えば、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシドおよびこれらの混合物が好適に使用される。特に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムエトキシドおよびこれらの混合物が好ましい。有機アルミニウム化合物の使用量は固体触媒成分中のチタン原子1モルに対し、0.5～100モルの範囲、好ましくは1～50モルの範囲である。

(18)

本発明で使用する分岐 α -オレフィン¹は第三位の炭素原子に分岐を有する α -オレフィンである。かかる分岐 α -オレフィンの具体例としては、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、3-エチルペンテン-1、8-メチルヘキセン-1、3,5-ジメチルヘキセン-1、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキセン-1等を挙げることができる。これら分岐 α -オレフィンの中で3-メチルブテン-1およびビニルシクロヘキサ²ンが特に好ましい。本発明では、上記分岐 α -オレフィンの単重合のほか³に上記分岐 α -オレフィンと共重合可能な他のオレフィンとの共重合も含む。共重合に使用されるオレフィンは炭素数2~12の直鎖または分岐 α -オレフィンおよび炭素数4~12の直鎖の内部オレフィンである。具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、4

(19)

実施例1

(A) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積500 mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、n-ヘプタン90 mlとテトラ- n -ブトキシチタン100.5 mlをフラスコに投入し、フラスコ内の温度を35℃に保った。n-ヘプタン162 mlとエチルアルミニウムセスキクロリド67.2 mlよりなる溶液をフラスコ内の温度を35℃に保ちながら滴下ロートから2時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後60℃に昇温し、1時間攪拌した。室温に静置して固液分離し、n-ヘプタン100 mlで4回洗浄を繰り返したのち、減圧乾燥して赤褐色の固体生成物を得た。この固体生成物1 g中にはチタン4.68ミリモル、 n -ブトキシ基6.29ミリモル、アルミ0.28ミリモルが含有されており、 n -ブトキシ基/チタン=1.84(モル比)であった。また、この固体生成物のCu-K α

(21)

メチルヘキセン-1、5-メチルヘキセン-1、ブテン-2、ペンテン-2、ヘキセン-2を挙げることができる。

重合は、ヘキサン、ヘプタン等の不活性化水素の希釈剤の存在下に、あるいは液状モノマー自体を重合媒体に用いてスラリー重合させることができる。重合温度は通常室温~150℃の範囲である。重合圧力は通常常圧~50気圧程度の範囲で行なわれる。重合法は連続式、バッチ式いずれでも重合することができる。また、重合時触媒活性、立体規則性を改良することを目的に各種の電子供与性化合物を添加することも可能である。重合体の分子量を調節するために、水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

以下、本発明の方法を実施例で説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

(20)

線によるX線回折スペクトルには三塩化チタン結晶の特性ピークは全く認められなかった。

(B) 固体触媒成分の合成

内容積100 mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、上記(A)で調製した固体生成物6.95 gとn-ヘプタン35 mlをフラスコに投入し、フラスコ内の温度を75℃に保った。次に、ジ- n -ブチルエーテル5.2 mlと四塩化チタン6.8 mlを添加し、75℃で1時間反応を行なった。室温で静置し、固液分離したのち、n-ヘプタン50 mlで4回洗浄を繰り返したのち減圧乾燥して赤紫色の固体触媒成分を得た。この固体触媒成分1 g中にはチタン5.9/ミリモル、 n -ブトキシ基0.42ミリモル、アルミ0.01ミリモルが含有されており、 n -ブトキシ基/チタン=0.071(モル比)であった。また、この固体触媒成分のX線回折スペクトルは δ 型三塩化チタンの〔008〕、

(22)

〔118〕および〔300〕面の各回折線に対応する回折線を有していた。この固体触媒成分 94.7 μ を用いた以外は実施例 1 の(C)と同様にしてビニルシクロヘキサンの重合を行った。粒状ポリマーの生成量は 1.16 μ 、Polym/Cat = 12.2であった。

比較例 2

実施例 1 の(A)で得た固体生成物 4.42 μ および四塩化チタン 20 μ を用い、*n*-ヘプタンおよびジ-*n*-ブチルエーテルを用いずに 100℃、1時間反応を行なった以外は実施例 1 の(B)と同様にして固体触媒成分を得た。この固体触媒成分 1 μ 中にはチタン 5.85 ミリモル、*n*-ブトキシ基 0.22 ミリモル、アルミ 0.18 ミリモルが含有されており、*n*-ブトキシ基/チタン = 0.038 (モル比)であった。また、この固体触媒成分の X 線回折スペクトルは繊維状構造の β 型三塩化チタンのそれと同じ回折線を有していた。

この固体触媒成分 107.4 μ を用いた以外
(27)

用いた以外は実施例 1 の(C)と同様にしてビニルシクロヘキサンの重合を行った。粒状ポリマーは全く生成しなかった。

実施例 6

(A) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積 500 μ のフラスコをアルゴンで置換したのち、テトラ- α -クレゾキシチタン 100 μ とトルエン 250 μ をフラスコに投入し、テトラ- α -クレゾキシチタンを溶解させた。次に、トルエン 100 μ とエチルアルミニウムセスキクロリド 47.8 μ よりなる溶液をフラスコ内の温度を 60℃に保ちながら、滴下ロートから 2 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、60℃でさらに 1 時間攪拌したのち、室温に静置して固液分離し、*n*-ヘプタン 200 μ で 4 回洗浄を繰り返したのち、減圧乾燥して茶色の固体生成物を得た。この固体生成物 1 μ 中にはチタン 3.8 ミリモル、 α -クレゾキシ基 4.7 ミリ

(29)

は実施例 1 の(C)と同様にしてビニルシクロヘキサンの重合を行った。粒状ポリマーの生成量は 0.44 μ 、Polym/Cat = 4.1であった。

比較例 8

実施例 1 の(A)で得た固体生成物 6.62 μ 、*n*-ヘプタン 83.1 μ 、および四塩化チタン 9.7 μ を用い、ジ-*n*-ブチルエーテルを用いずに 90℃、1時間反応を行った以外は実施例 1 の(B)と同様にして固体触媒成分を得た。この固体触媒成分は 1 μ 中にはチタン 5.86 ミリモル、*n*-ブトキシ基 2.11 ミリモル、アルミ 0.17 ミリモルが含有されており、*n*-ブトキシ基/チタン=0.894 モル比であった。また、この固体触媒成分の X 線回折スペクトルには三塩化チタン結晶の特性ピークは全く認められなかった。この固体触媒成分 98.0 μ を用いた以外は実施例 1 の(C)と同様にしてビニルシクロヘキサンの重合を行った。粒状ポリマーは全く生成しなかった。

比較例 4

実施例 1 の(A)で得た固体生成物を 81.2 μ
(28)

モルが含有されていた。また、この固体生成物の Cu-K α 線による X 線回折図には三塩化チタン結晶の特性ピークは全く認められなかった。

(B) 固体触媒成分の合成

内容積 100 μ のフラスコをアルゴンで置換したのち、上記(A)で合成した固体生成物 6.8 μ と *n*-ヘプタン 82 μ を投入し、フラスコ内の温度を 80℃に保った。次にジ-イソアミルエーテル 5.7 μ を添加し、85℃で 1 時間処理したのち、四塩化チタン 6.2 μ を加え、65℃に昇温し、65℃で 1 時間反応を行なった。室温に静置し、固液分離したのち、*n*-ヘプタン 50 μ で 5 回洗浄を繰り返したのち減圧乾燥して固体触媒成分を得た。

この固体触媒成分 1 μ 中にはチタン 5.8 ミリモル、 α -クレゾキシ基 0.19 ミリモル、アルミ 0.02 ミリモルが含有されており、 α -クレゾキシ基/チタン = 0.036

(80)

(モル比)であった。また、この固体触媒成分のX線回折スペクトルは δ 型三塩化チタンの〔008〕、〔118〕および〔800〕面の各回折線に対応する回折線を有していた。

(C) ビニルシクロヘキサンの重合

上記(B)で得た固体触媒成分75.4gを用いた以外は実施例1の(C)と同様にしてビニルシクロヘキサンの重合を行なった。粒状ポリマーの生成量は1.83g、Polym/Cat = 24.8であった。

実施例 7

(A) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ローートを備えた内容積300mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、*n*-ヘプタン15mlと四塩化チタン15mlをフラスコに投入し、フラスコ内の温度を80℃に保った。

次に、*n*-ヘプタン40mlと*n*-デシルアルコール52mlよりなる溶液をフラスコ内の温度を80℃に保ちながら、滴下ロー

(81)

ており、*n*-デシルアルコキシ基/チタン = 0.088(モル比)であった。また、この固体触媒成分のX線回折スペクトルは δ 型三塩化チタンの〔008〕、〔118〕および〔800〕面の各回折線に対応する回折線を有していた。

(C) ビニルシクロヘキサンの重合

上記(B)で得た固体触媒成分181.1gを用い、重合時間を25分にした以外は実施例1の(C)と同様にしてビニルシクロヘキサンの重合を行なった。粒状ポリマーの生成量は1.94g、Polym/Cat = 14.8であった。

実施例 8

(A) 熱処理固体の合成

攪拌機と滴下ローートを備えた容量500mlの4つ口フラスコをアルゴン置換したのち、*n*-ヘプタン114mlと四塩化チタン80mlをフラスコに投入し、この溶液を-10℃に保った。次に、*n*-ヘプタン150mlとエチルアルミニウムセスキクロリド68.8mlよりなる溶液を、フラスコ内

(83)

トから1時間かけて除々に滴下した。滴下終了後80℃でさらに1.5時間攪拌した。フラスコ内の温度を50℃に冷却したのち、*n*-ヘプタン40mlとジエチルアルミニウムクロリド17mlよりなる溶液をフラスコ内の温度を50℃に保ちながら、滴下ローートから2時間かけて除々に滴下した。滴下終了後60℃に昇温し、1時間攪拌した。室温に静置して固液分離し、*n*-ヘプタン100mlで6回洗浄を繰り返したのち、減圧乾燥して、茶色の固体生成物を得た。

(B) 固体触媒成分の合成

上記(A)で得た固体生成物6.75g、*n*-ヘプタン24ml、モノクロルベンゼン10ml、ジ-*n*-ブチルエーテル4.1mlおよび四塩化チタン5.4mlを用いた以外は実施例1の(B)と同様にして固体触媒成分を得た。この固体触媒成分1g中にはチタン5.1ミリモル、*n*-デシルアルコキシ基0.17ミリモル、アルミ0.02ミリモルが含有され

(82)

の温度を-5~-10℃に保ちながら滴下ローートから2時間かけて滴下した。

滴下終了後、室温で30分攪拌したのち65℃に昇温し、65℃で2時間熱処理した。ついで室温に静置し、固液分離したのち、*n*-ヘプタン200mlで4回洗浄を繰り返したのち減圧乾燥して、熱処理固体を得た。

(B) 固体触媒成分の合成

攪拌機を備えた内容積200mlのフラスコをアルゴン置換したのち、*n*-ヘプタン91.5ml、ジイソアミルエーテル24.0mlおよびヨウ素8.0gをフラスコに投入し、50℃でヨウ素を溶解させた。

次に、上記(A)で合成した熱処理固体18.8gをフラスコに投入し、95℃で1時間反応した。反応後65℃に冷却しTi(OBu)_{0.5}Cl_{3.5}で表わされるチタン化合物80mlを加え、さらに65℃で30分処理した。ついで室温に静置し、固液分離したのち、*n*

(84)

手続補正書(自発)

昭和59年1月3日

ーヘプタン50mlで5回洗浄を繰り返した
後減圧乾燥して紫色の固体触媒成分を得た。

この固体触媒成分1g中には、チタン
5.8ミリモル、 n -ブトキシ基0.21ミリ
モル、アルミ0.41ミリモルが含有されて
おり、 n -ブトキシ基/Ti = 0.036(モル
比)であった。

また、この固体触媒成分のX線回折スベ
クトルは δ 型三塩化チタンの[008]、
[113]および[300]面の各回折線に対
応する回折線を有していた。

(C) ビニルシクロヘキサンの重合

上記(B)で得た固体触媒成分95.8%を用
いた以外は実施例1の(C)と同様にしてビ
ニルシクロヘキサンの重合を行なった。粒状
ポリマーの生成量は2.53g、Polym/Cat
= 26.4であった。

(35完)

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願第107338号

2. 発明の名称

分岐 α -オレフィン重合体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名称 (209)住友化学工業株式会社

代表者 土 方 武

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

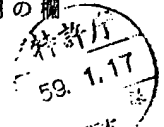
氏名 弁理士(8597) 諸 石 光 瀬

TEL(06)220-3404

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

(1)



原本

6. 補正の内容

明細書を次のとおり訂正する。

- (1) 13頁19行目の「 $n^{-1} \sim 2 \times (n-1)^{-1}$ 」
を「 $m^{-1} \sim 2 \times (m-1)^{-1}$ 」とする。
- (2) 13頁最下行の「 $1 \times (n-1)^{-1} \sim 1.5 \times$
 $(n-1)^{-1}$ 」を「 $1 \times (m-1)^{-1} \sim 1.5 \times (m$
 $-1)^{-1}$ 」とする。
- (3) 17頁6行目の「アリル基」を「アリアル
基」とする。
- (4) 21頁11行目の「除々に」を「徐々に」
とする。
- (5) 21頁最下行の「Cu-k α 」を「Cu-K α 」
とする。
- (6) 25頁9～10行目の「生成通は」を「生
成量は」とする。
- (7) 25頁15行目の「2時反応」を「2時間
反応」とする。
- (8) 29頁14行目の「除々に」を「徐々に」
とする。
- (9) 32頁1行目の「除々に」を「徐々に」と

(2)

する。

- (10) 32頁7行目の「除々に」を「徐々に」と
する。

- (11) 34頁14行目の「50℃」のあとに「30
分間」を加入する。

以 上

(3完)

手続補正書(自発)

昭和59年5月28日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願第107888号

2. 発明の名称

分岐 α -オレフィン重合体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名 称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土 方 武

4. 代 理 人

住 所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏 名 弁理士(8597) 諸 石 光 輝

TEL (06) 220-3404



5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

(1)

の各回折線に対応する回折線($d = 5.85 \text{ \AA}$, 2.71 \AA および 1.77 \AA)を

「 δ 型三塩化チタンの少なくとも $[118]$ および $[800]$ 面の各回折線に対応する回折線($d = 2.71 \text{ \AA}$ および 1.77 \AA)」とする。

(6) 同第7頁4行の「 $30^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 」を「 $45 \sim 120^\circ\text{C}$ 」に訂正する。

(7) 同第7頁18～20行の「メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、 n -プロピルアルミニウムジクロリド、」を削除する。

(8) 同第11頁11～12行の「反応温度は $80 \sim 120^\circ\text{C}$ 、特に $45 \sim 100^\circ\text{C}$ 」を「反応温度は $45 \sim 120^\circ\text{C}$ 、特に $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 」とする。

(9) 同第20頁7～8行の「通常室温 $\sim 150^\circ\text{C}$ 」を「通常 $25 \sim 150^\circ\text{C}$ 」とする。

(10) 同第20頁8～9行の「通常常圧 ~ 50 気圧」を「通常 $1 \sim 50$ 気圧」にする。

(8)

6. 補正の内容

1. 明細書の特許請求の範囲の欄を別紙のとおり補正する。

2. 明細書の発明の詳細な説明の欄を次のとおり訂正する。

(1) 明細書第8頁17～18行の「 $[008]$, $[118]$ および $[800]$ 面」を「少なくとも $[118]$ および $[800]$ 面」とする。

(2) 同第4頁11～12行の「 $[008]$, $[118]$ および $[800]$ 面」を「少なくとも $[118]$ および $[800]$ 面」とする。

(8) 同第5頁17行「 $[008]$, $[118]$ および $[300]$ 面」を「少なくとも $[118]$ および $[800]$ 面」とする。

(4) 同第6頁4～5行の「 $d = 5.9 \sim 5.88 \text{ \AA}$, $2.72 \sim 2.52 \text{ \AA}$ および $1.78 \sim 1.76 \text{ \AA}$ 」を「 $d = 2.72 \sim 2.52 \text{ \AA}$ および $1.78 \sim 1.76 \text{ \AA}$ 」にとする。

(5) 同第6頁7～10行の「 δ 型三塩化チタンの $[008]$, $[118]$ および $[800]$ 面

(2)

(11) 同第22頁20行の「 $[008]$ 、」を削除する。

(12) 同第26頁2行の「 $[008]$ 、」を削除する。

(18) 同第26頁20行の「 $[008]$ 、」を削除する。

(14) 同第31頁8行の「 $[008]$ 、」を削除する。

(15) 同第38頁4行の「 $[008]$ 、」を削除する。

以上

(4 完)

特許請求の範囲

チタン、塩素およびハイドロカルビルオキシ基を含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物を組合わせて成る触媒系を用いて、第三位の炭素原子に分岐を有する α -オレフィンを単独重合または他のオレフィンと共重合する方法において、該固体触媒成分のX線回折スペクトルが層状構造の三塩化チタンの少なくとも〔118〕および〔800〕面の各回折線に対応する回折線を有し、且つハイドロカルビルオキシ基の含有量がチタン1モル当り0.01～0.8モルである固体触媒成分を用いることを特徴とする分岐 α -オレフィン重合体の製造法。